

EUR 3277.f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**RECUPERATION DES TERRES RARES ET DU STRONTIUM
DES SOLUTIONS ACIDES DE PRODUITS DE FISSION A L'AIDE
DE DERIVES ORGANOPHOSPHORES**

par

G. GALAUD
(C. E. A.)

1967



**Rapport établi par le C.E.A - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay - France**

Département des Radioéléments

Contract Euratom N° 025-62-10 RISF

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM).

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privés;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4e page de couverture

au prix de	FF 4,—	FB 40,—	DM 3,20	Lit. 500	Fl. 3,—
------------	--------	---------	---------	----------	---------

Prrière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.

Imprimé par SMEETS
Bruxelles, février 1967

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

EUR 3277.f

RECOVERY OF RARE EARTHS AND STRONTIUM FROM ACID SOLUTIONS OF FISSION PRODUCTS BY MEANS OF ORGANO-PHOSPHORUS DERIVATIVES by G. GALAUD (CEA)

European Atomic Energy Community - EURATOM

Report prepared by the CEA - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (France)

Radioelements Department

Euratom Contract No. 025-62-10 RISF

Brussels, February 1967 - 20 Pages - 5 Figures - FB 40

Some organophosphorus compounds of the phosphonate and phosphine-oxide type have been studied by liquid-liquid extraction techniques and separation chromatography on a porous solid impregnated with extractant.

EUR 3277.f

RECOVERY OF RARE EARTHS AND STRONTIUM FROM ACID SOLUTIONS OF FISSION PRODUCTS BY MEANS OF ORGANO-PHOSPHORUS DERIVATIVES by G. GALAUD (CEA)

European Atomic Energy Community - EURATOM

Report prepared by the CEA - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (France)

Radioelements Department

Euratom Contract No. 025-62-10 RISF

Brussels, February 1967 - 20 Pages - 5 Figures - FB 40

Some organophosphorus compounds of the phosphonate and phosphine-oxide type have been studied by liquid-liquid extraction techniques and separation chromatography on a porous solid impregnated with extractant.

EUR 3277.f

RECOVERY OF RARE EARTHS AND STRONTIUM FROM ACID SOLUTIONS OF FISSION PRODUCTS BY MEANS OF ORGANO-PHOSPHORUS DERIVATIVES by G. GALAUD (CEA)

European Atomic Energy Community - EURATOM

Report prepared by the CEA - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (France)

Radioelements Department

Euratom Contract No. 025-62-10 RISF

Brussels, February 1967 - 20 Pages - 5 Figures - FB 40

Some organophosphorus compounds of the phosphonate and phosphine-oxide type have been studied by liquid-liquid extraction techniques and separation chromatography on a porous solid impregnated with extractant.

Some compounds suggest interesting possibilities of recovery of rare earths whose behaviour has been controlled by means of cerium.

None of the compounds tested can be considered for strontium.

Some compounds suggest interesting possibilities of recovery of rare earths whose behaviour has been controlled by means of cerium.

None of the compounds tested can be considered for strontium.

Some compounds suggest interesting possibilities of recovery of rare earths whose behaviour has been controlled by means of cerium.

None of the compounds tested can be considered for strontium.

EUR 3277.f

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM

**RECUPERATION DES TERRES RARES ET DU STRONTIUM
DES SOLUTIONS ACIDES DE PRODUITS DE FISSION A L'AIDE
DE DERIVES ORGANOPHOSPHORES**

par

G. GALAUD

(C. E. A.)

1967



**Rapport établi par le C.E.A - Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay - France**

Département des Radioéléments

Contract Euratom N° 025-62-10 RISF

RESUME

Quelques composés organophosphorés de types phosphonate et oxyde de phosphine ont été étudiés par les techniques d'extraction, liquide-liquide et de chromatographie de partage sur un solide poreux imprégné d'extractant.

Un certain nombre de composés montrent des possibilités intéressantes pour la récupération des terres rares dont le comportement a été contrôlé à l'aide du cérium.

Aucun des composés essayés n'est à retenir pour le strontium.

TABLE DES MATIERESPage

INTRODUCTION	
I - GENERALITES	
II - EXTRACTION DU CERIUM SEUL EN FONCTION DE L'ACIDITE	
III- EXTRACTION DU CERIUM ET DU STRONTIUM EN MILIEU PRODUITS DE FISSION	
IV - RECHERCHE DE SYNERGISME PAR ASSOCIATION D'EXTRACTANTS	
V - ESSAIS SUR COLONNES	
CONCLUSIONS	

INTRODUCTION (*)

Le projet de récupération des terres rares et du strontium des solutions de produits de fission par extraction à l'acide di-2-ethyl hexyl phosphorique ayant été abandonné en particulier parcequ'il imposait la neutralisation des solutions, nous avons recherché de nouveaux extractants susceptibles d'opérer en milieu acide.

Les extractants organophosphorés étudiés à ce jour montraient des possibilités intéressantes pour les terres rares (1-2-3-4-5-6).

Un autre but de cette étude était de pouvoir utiliser un extractant organique déposé sur un support solide comme échangeur d'ions solide.

Le présent rapport représente l'ébauche du sujet en vue d'obtenir une solution satisfaisante.

(*) Manuscrit reçu le 17 janvier 1967.

I - GENERALITES -

Dans un premier temps nous avons limité notre étude aux dérivés organophosphorés (Synthèses effectuées par l'IRCHA sous contrat CEA n° 3150/r .A l'avenir nous pensons prospector d'autres composés organiques dans la mesure où nous pourrions nous les procurer.

Le pouvoir d'extraction des composés a été déterminé par extraction liquide-liquide en tubes à essais dans les conditions suivantes :

- Cérium en solution $5 \cdot 10^{-3}$ M dans de l'acide nitrique de normalité comprise entre 0,01 et 10
- Extractant 0,5 M dans un diluant approprié

Les principaux diluants utilisés sont : toluène, dodécane, cyclohexanol, alcool amylique.

Des déterminations de coefficients de partage en milieu produits de fission ont été également faites pour cérium et strontium. Dans ce cas, l'extractant était employé pur ou le plus concentré possible dans un diluant. Le rapport des phases était de 1 et la durée d'agitation de une minute.

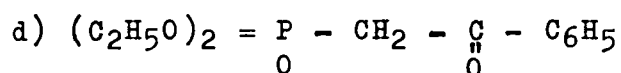
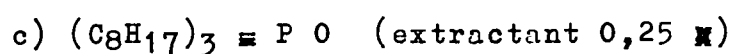
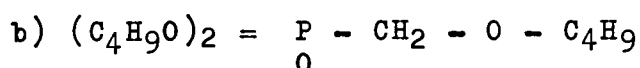
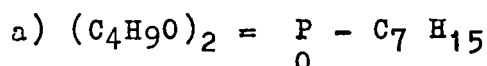
II - EXTRACTION DU CERIUM SEUL -

Nous avons distingué deux catégories d'extractants l'une comprenant les composés à base de phosphore, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, l'autre rassemblant les produits comportant un groupement azoté (fonction amine au phosphamide).

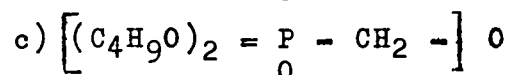
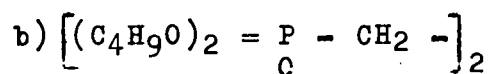
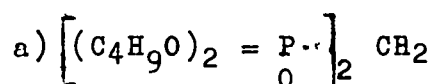
La variation du coefficient de partage du cérium en fonction de l'acidité de la phase aqueuse pour chacun des extractants est représentée par une courbe.

II A - 1ère catégorie

1 - Composés monofonctionnels (figure 1)

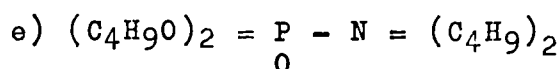
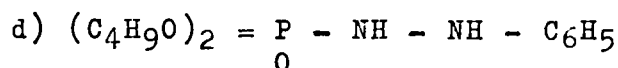
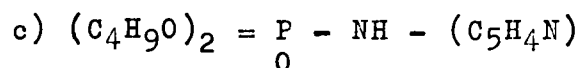
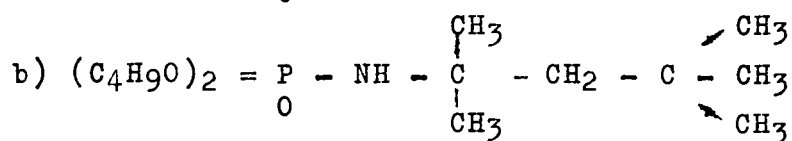
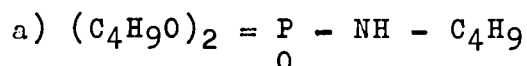


2 - Composés bifonctionnels (figure 2)

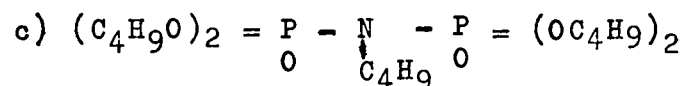
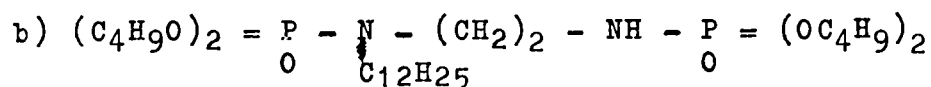
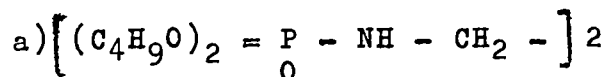


III B - 2ème catégorie

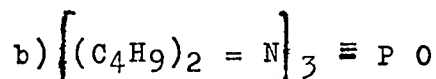
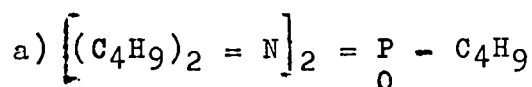
1 - Composés monofonctionnels (figure 3)



2 - Composés bifonctionnels (figure 4)



3 - Composés du type oxyde de phosphine (figure 4)

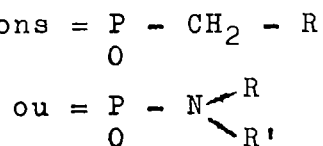


II C - Conclusions

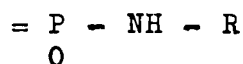
Il n'entre pas dans nos intentions d'aborder l'étude des mécanismes d'extraction pour ces produits dans l'immédiat. (Cette étude doit se faire sur des produits de pureté contrôlée). Nous constatons simplement une certaine similitude du pouvoir d'extraction des produits de composition et de formule voisines. Des remarques générales peuvent être faites :

- la présence d'oxygène sur le phosphoryl est défavorable en raison de sa forte électronégativité. Ainsi, l'oxyde de phosphine II A1c est un bien meilleur extractant que les trois phosphonates IIA1 a, b, et d, de même que les composés IIB3 a et b.

- Pour un composé du type phosphonate, la nature du radical lié au phosphoryl sans l'intermédiaire d'oxygène peut faire varier le pouvoir d'extraction. Si cette variation reste faible lorsque nous avons



elle devient particulièrement intéressante pour le groupement :



- Les dérivés bifonctionnels sont généralement de meilleurs extractants que les monofonctionnels. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les deux phosphoryls sont voisins et que l'atome ou le radical les séparant est peu électronégatif. Le composé IIA2a est en particulier un extractant très puissant, mais nous ne sommes pas sûrs de sa pureté.

III - EXTRACTION DU CERIUM ET DU STRONTIUM EN MILIEU PRODUITS DE FISSION

Le pouvoir d'extraction de ces produits évalué pour le cérium seul n'a d'intérêt pour nous que s'il se conserve en présence d'autres ions en quantité non négligeable. Les essais en milieu produits de fission sont donc indispensables pour en apprécier la sélectivité. Pour ces déterminations nous avons utilisé ces extractants à leur concentration la plus élevée compatible avec l'extraction liquide-liquide.

Le strontium a été également contrôlé.

Les coefficients de partage pour un rapport des phases de 1 sont rassemblés dans le tableau suivant.

Les extractions sont souvent accompagnées de variations de volumes dont les coefficients de partage ne tiennent pas compte.

Extractant		Molarité et diluant		Kd (Ce) ⁰ _a	Kd (Sr) ⁰ _a
II A1	a	Pur,	4,6 M	17,6	0,026
	b	Pur	3,4 M	7,3	0,015
	c	1 M	Toluène	0,4	0
	d	Pur	4,4 M	5,2	0,093
II A2	a	0,5 M	Toluène	6,6	0,007
	b	Pur	2,6 M	0,3	0,001
	c	Pur	2,4 M	7,5	0,046
II B1	a	Pur	3,7 M	35	0,019
	b	Pur	2,9 M	20,5	0,008
	c	2 M	alcool amyl	0,4	0,103
	d	0,5 M	Toluène	0,2	0
	e	Pur	2,9 M	3,4	0,006
II B2	a	1,5 M	Toluène	11,2	0,019
	b	Pur	1,6 M	20	0,026
	c	Pur		89	0,109
II B3	a	Pur	2,7 M	179	0,1
	b	Pur		2,3	0,02

RESULTATS -

- Cas du cérium

Plusieurs extractants peuvent être retenus. Dans l'ensemble les composés comportant le groupement $\text{P} - \text{N} \text{R}_2$ sont de meilleurs extractants de même que les dérivés bifonctionnels sont meilleurs que les mono. Toutefois, il y a des exceptions car la sélectivité dépend de nombreux facteurs.

Les extractants II A1 a, II B1 a
 II A2 a, II B2 a
 et II B3 a

sont susceptibles d'être utilisés pour récupérer le cérium mais de nombreux points restent à étudier : leur pureté, leur stabilité, leur sélectivité.....

- Cas du strontium

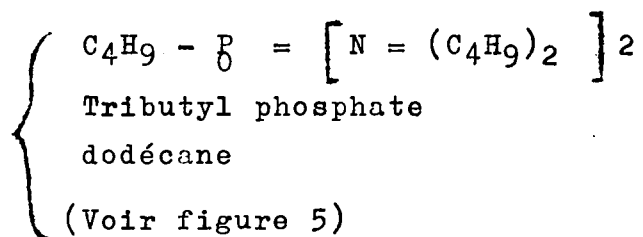
Les résultats sont peu encourageants. Les coefficients de partage les meilleurs (10^{-1}) sont inexploitable. De plus, il est difficile à l'aide de ces résultats d'orienter la recherche d'autres extractants.

IV - RECHERCHE DE L'EFFET SYNERGIQUE PAR ASSOCIATION D'EXTRACTANTS

Le synergisme en extraction par solvant est un phénomène complexe qui dépend de la nature de l'ion, des extractants et du diluant (7-8-9-10).

Bien que la littérature laisse peu d'espoirs de rencontrer le synergisme pour le cérium, nous avons constaté qu'en associant deux extractants nous pouvions améliorer l'extraction du cérium du milieu produits de fission. Le mécanisme en est vraisemblablement compliqué et il est probable qu'il ne s'agit dans ces essais que d'un synergisme apparent.

En considérant le système



Nous notons une augmentation des coefficients de partage très nette en milieu produits de fission lorsque la concentration en TBP augmente alors qu'il ne se produit rien en milieu cérium seul.

Ce phénomène peut être utilisé en vue d'abaisser le prix de revient du solvant.

V - ESSAIS SUR COLONNES

La bibliographie offre de nombreux exemples de chromatographie de partage à l'aide d'extractants organiques déposés sur un support solide. Cette technique s'est développée dans un but essentiellement analytique. Nous avons essayé de l'appliquer à notre problème. Le support que nous avons choisi est le gel de silice (le charbon actif broyé est un meilleur adsorbant mais il peut catalyser certaines réactions de décomposition des extractants. De plus, le contact extractant phase aqueuse est mauvais).

La quantité d'extractant qui peut être déposée sur un gel de silice de granulométrie comprise entre 0,1 et 0,3 millimètres est de l'ordre de 25 ml pour 100 g.

Un certain nombre d'extractants ont été mis sur colonne. Les capacités des échangeurs ainsi préparés se sont révélées très faibles et au plus égales à 1 mg g^{-1} de cérium (fixation en milieu produits de fission).

Un autre inconvénient de ces échangeurs est le changement des propriétés physiques de l'extractant lorsqu'il se charge en sel. A plusieurs reprises, nous avons noté un entraînement de l'extractant par la solution de fixation.

Ces résultats sont peu favorables au but que nous poursuivons.

CONCLUSIONS

La prospection d'extractants organophosphorés pour la récupération des terres rares et du strontium en milieu acide que nous avons entreprise nous laisse espérer une solution en ce qui concerne les terres rares.

Le cas du strontium est plus difficile et il est assez douteux que nous puissions aboutir rapidement à une solution satisfaisante.

La possibilité d'utiliser un extractant organique déposé sur un support comme un échangeur d'ions solide est actuellement peu intéressante, toutefois le principe n'est pas à condamner.

REFERENCES

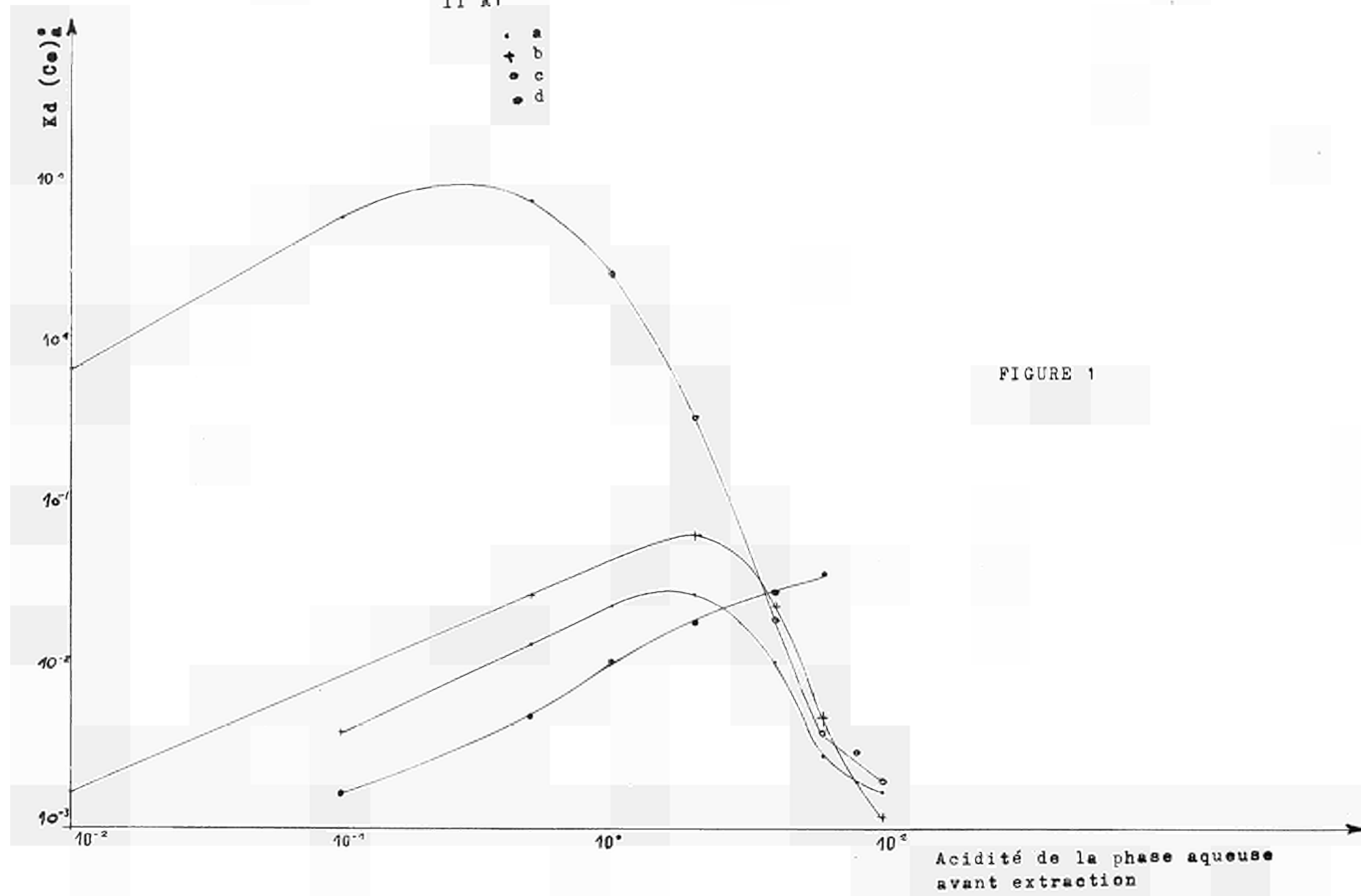
- 1) SIDDALL Journal of Inorg and Nucl. Chem. 25-883-1963
- 2) SIDDALL Journal of Inorg and Nucl. Chem. 26-1991-1964
- 3) SIDDALL TID 18299
- 4) MROCHEK - BANKS IS 827
- 5) PARKER - BANKS IS 942
- 6) O'LAUGHLIN - BANKS Anal. Chem. USA 1964-36-(7) 1222-1229
- 7) IRVING EDGINGTON Journal of Inorg and Nucl.Chem. 15-158-1960
- 8) HEALY Journal of Inorg and Nucl.Chem. 20-314-1961
- 9) IRVING EDGINGTON Journal of Inorg and Nucl.Chem. 21-169-1961
- 10) ALIMARIN-ZOLOTA Talanta 9-891-1962

II A1

• a
+ b
○ c
● d

FIGURE 1

15



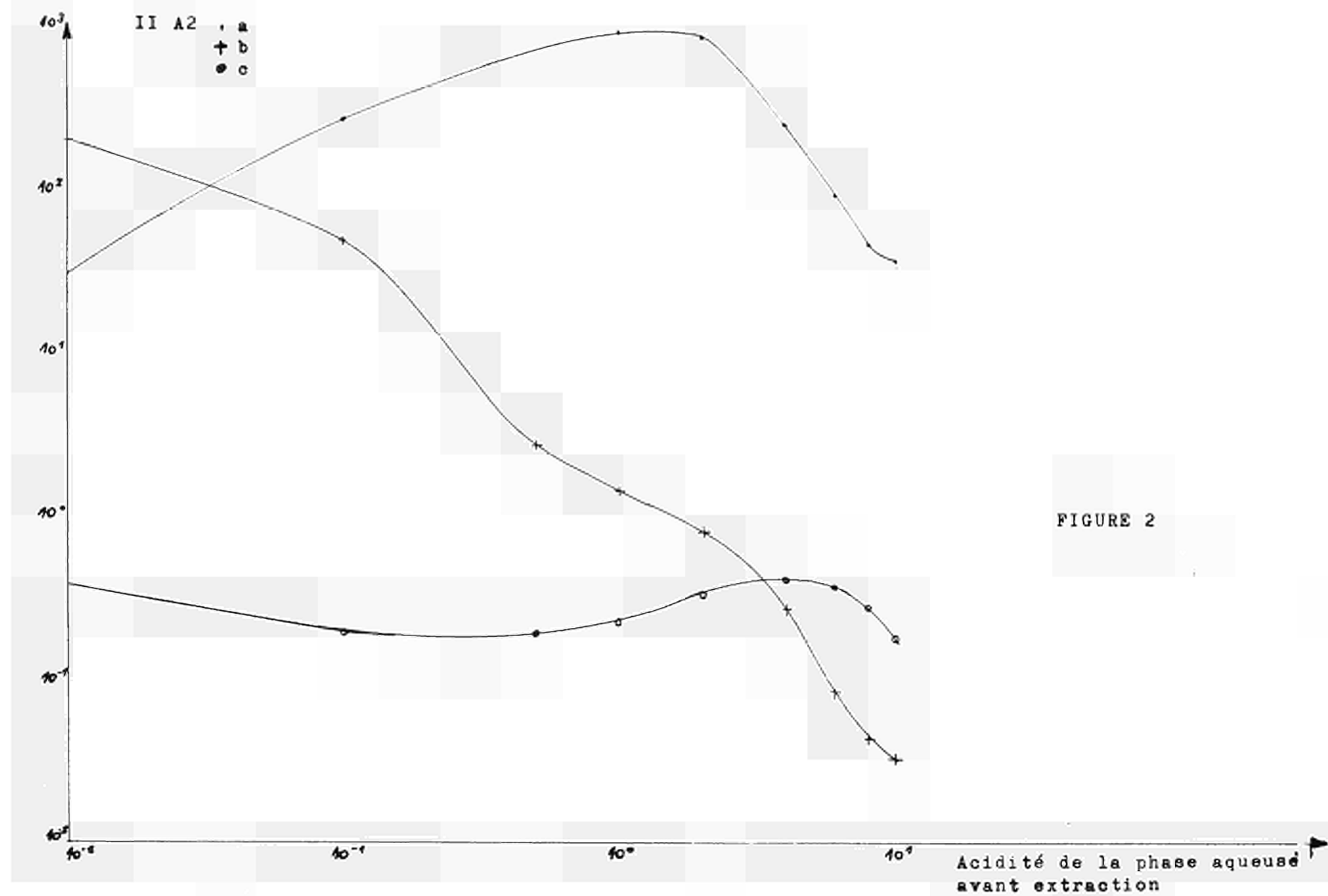
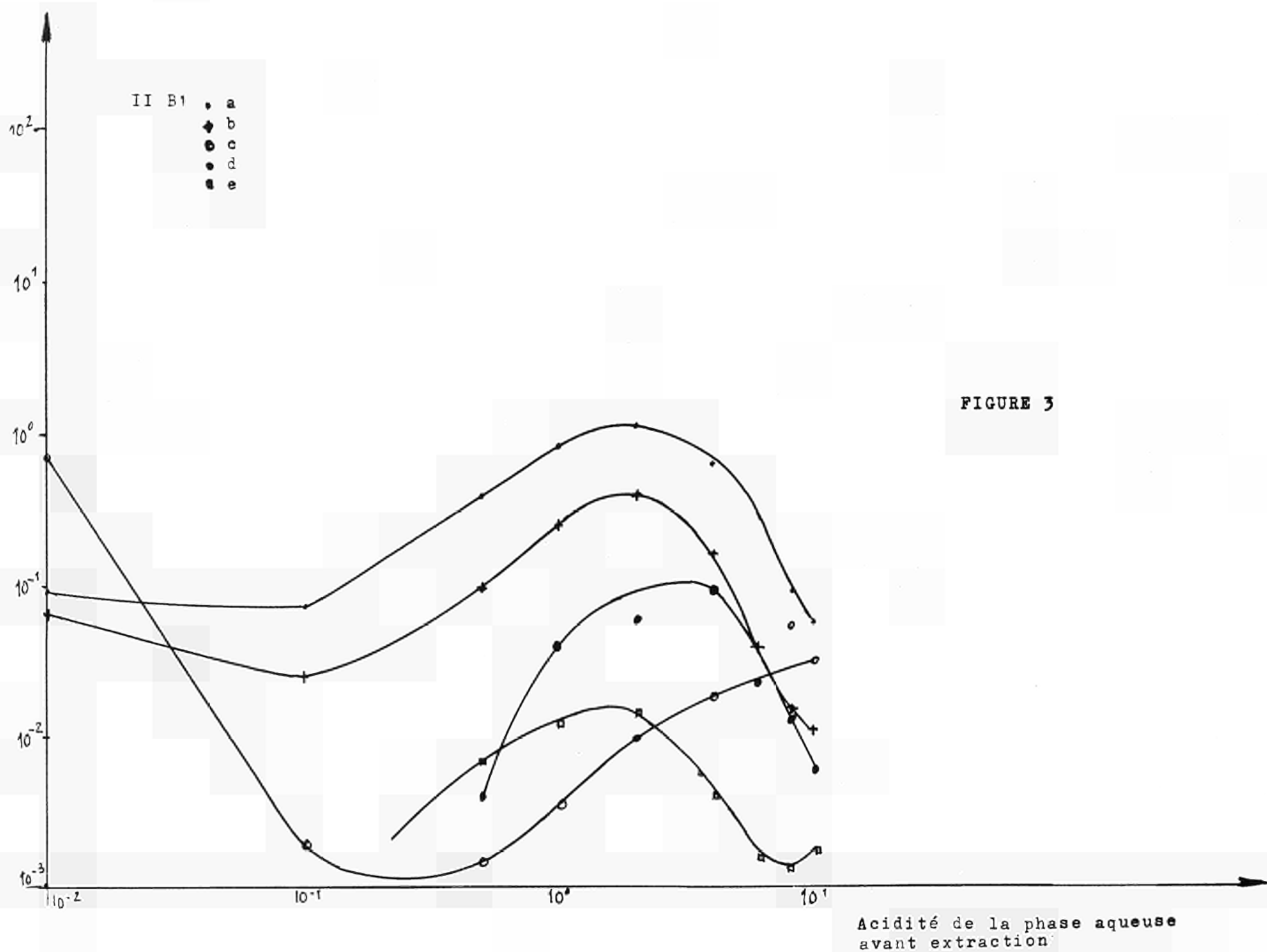


FIGURE 2



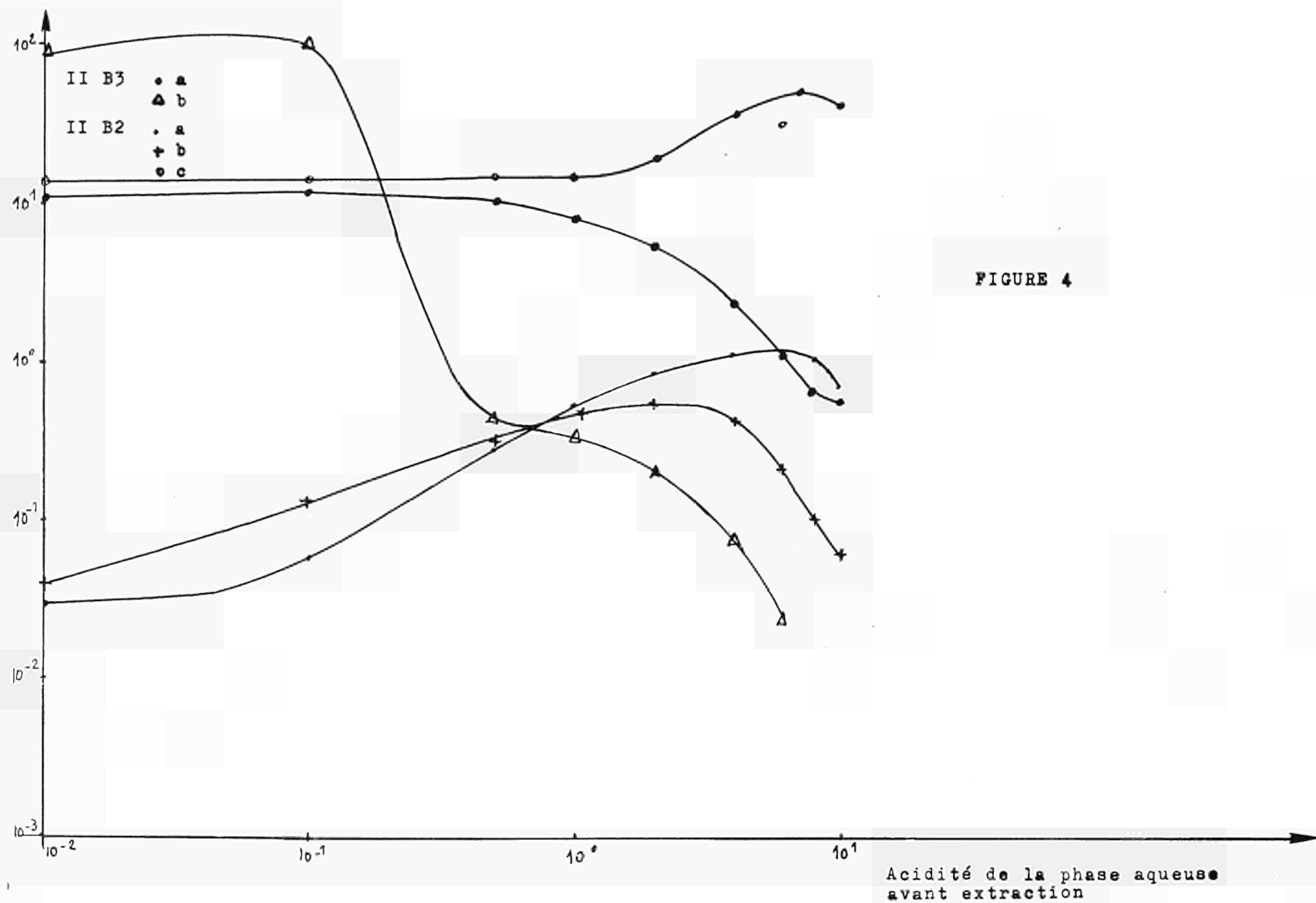
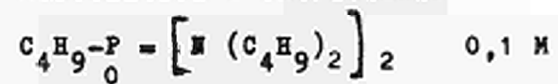


FIGURE 4

Association d'extractants



TBP variable

+ cérium seul $5,10^{-3}\text{M}$; $\text{HNO}_3 2\text{N}$

• cérium produits de fission

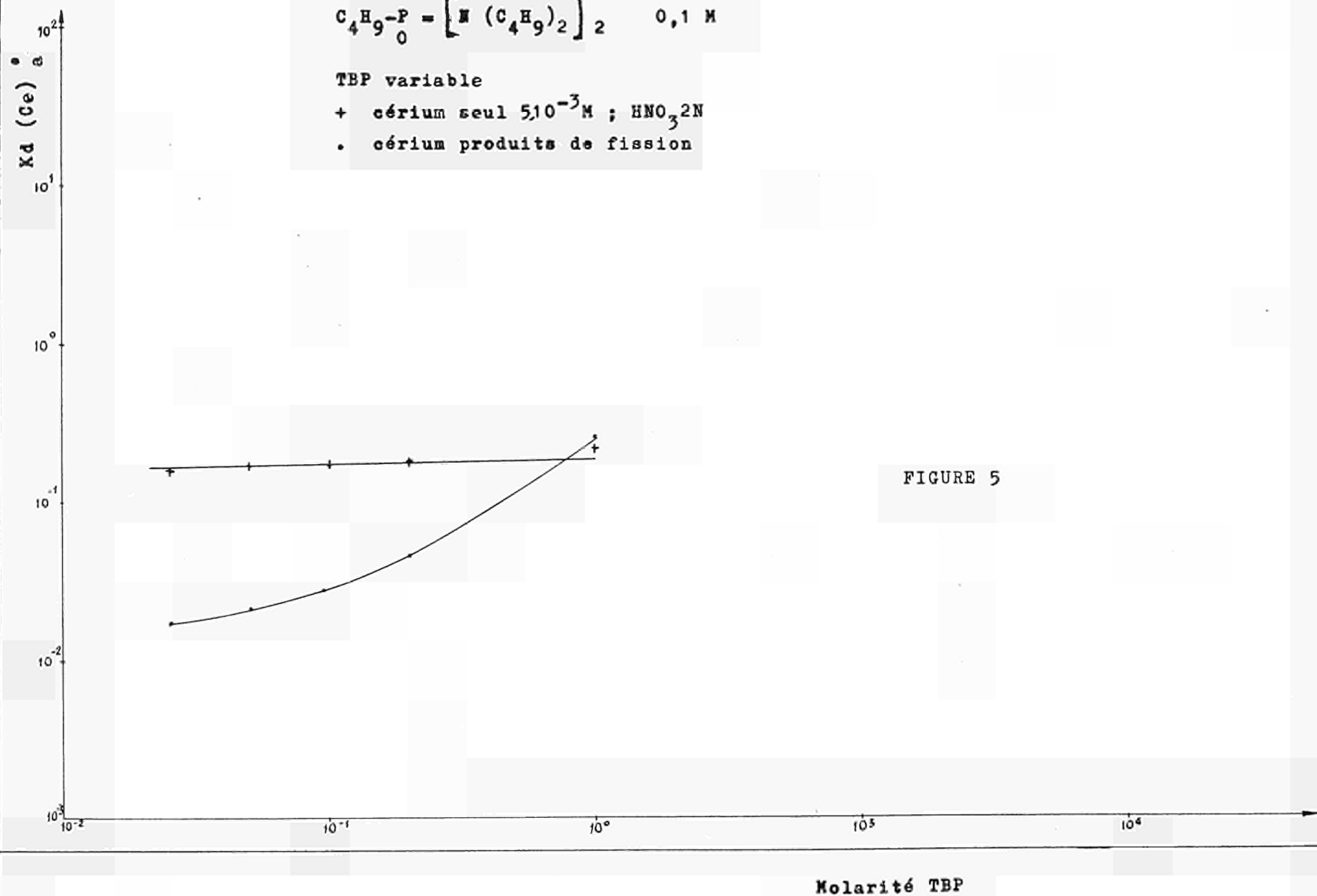


FIGURE 5

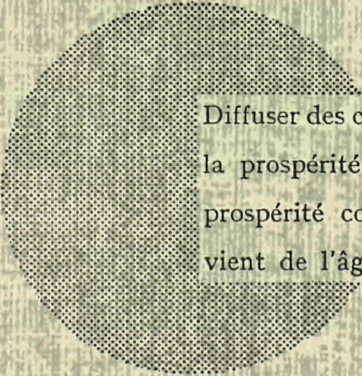
AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports Euratom sont signalés, au fur et à mesure de leur publication, dans le périodique mensuel **EURATOM INFORMATION**, édité par le Centre d'information et de documentation (CID). Pour souscrire un abonnement (1 an : FF 75, FB 750) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Allemagne)

ou à

Office de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports Euratom sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la première page de couverture (lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport, qui figurent sur la première page de couverture).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTÉS EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)

CDNA03277FRC